

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-081183
(43)Date of publication of application : 31.03.2005

(51)Int.Cl.

B01J 37/02
B01J 53/86
B01J 23/42
B01J 23/44
B01J 23/46
B01J 23/50
B01J 23/52
B01J 23/58
B01J 23/63
B01J 23/648
B01J 23/652
B01J 23/656
B01J 23/89
B01J 27/185

(21)Application number : 2003-313346

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 05.09.2003

(72)Inventor : NOJI KATSUMI
YONEMURA MASANAO
IIIDA KOZO
OBAYASHI YOSHIAKI
NOJIMA SHIGERU
ONISHI TOSHIYUKI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING EXHAUST GAS TREATING CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an exhaust gas treating catalyst, by which the amount of a noble metal to be deposited is made small so that the manufacturing cost of the exhaust gas treating catalyst can be reduced.

SOLUTION: This method for manufacturing the catalyst for treating exhaust gas containing carbon monoxide and a volatile organic compound comprises the steps of: preparing a metal salt aqueous solution as a pH buffer solution, in which at least one metal salt is dissolved; preparing a metal colloidal solution by reducing the metal salt aqueous solution while keeping the pH of the metal salt aqueous solution constant; immersing a carrier in the colloidal solution so that a metal is deposited on the carrier. According to this method, the amount of one metal to be deposited on the carrier can be made to be $\leq 0.7 \text{ g/L}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-81183

(P2005-81183A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.⁷

B01J 37/02
 B01D 53/86
 B01J 23/42
 B01J 23/44
 B01J 23/46

F 1

B01J 37/02 101C
 B01J 23/42 A
 B01J 23/44 A
 B01J 23/46 301A
 B01J 23/46 311A

テーマコード(参考)

4D048
4G069

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-313346(P2003-313346)

(22) 出願日

平成15年9月5日(2003.9.5)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都港区港南二丁目16番5号

(74) 代理人 10009623

弁理士 岩山 尚一

(74) 代理人 100096769

弁理士 有原 韶一

(74) 代理人 100107319

弁理士 松島 鉄男

(72) 発明者 野地 肇己

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 米村 将直

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】排ガス処理用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 担持する貴金属の少量化を可能とし、製造コストの低減させる排ガス処理用触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 一酸化炭素及び揮発性有機化合物を含有する排ガス処理用触媒の製造方法において、少なくとも一種の金属塩を溶解した金属塩水溶液をpH緩衝液として調製し、pHを一定に維持しつつ上記金属塩水溶液を還元処理して金属コロイド溶液を調製し、該金属コロイド溶液中に担体を浸漬させ、該担体に金属を担持させることとした。上記金属の一種当たりの担持量は、0.7g/L以下とすることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一酸化炭素及び揮発性有機化合物を含有する排ガスの処理用触媒の製造方法において、少なくとも一種の金属塩を溶解した金属塩水溶液をpH緩衝液として調製し、pHを一定に維持しつつ上記金属塩水溶液を還元処理して金属コロイド溶液を調製し、該金属コロイド溶液中に担体を浸漬させ、該担体に金属を担持させることを含むことを特徴とする排ガス処理用触媒の製造方法。

【請求項2】

活性金属として、一種又は二種以上の貴金属及び/又は単金属を含み、上記金属の一種当たりの担持量を0.7g/L以下とした排ガス処理用触媒を製造することを特徴とする請求項1に記載の排ガス処理用触媒の製造方法。

【請求項3】

金属塩水溶液に、有機酸からなる還元剤及びpH緩衝液を混合し、金属コロイド溶液の原液となる金属塩水溶液を調製することを特徴とする請求項1又は2に記載の排ガス処理用触媒の製造方法。

【請求項4】

上記貴金属が、Ir、Rh、Ru、Pt、Pd、Ag、Au及びそれらの酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項2又は3に記載の排ガス処理用触媒の製造方法。

【請求項5】

上記単金属がCr、Mn、Fe、Co、Cu、Ce、La、Ba、Na、Ca、K、W、Mo、V、Pの金属及びその酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項2ないし3のいずれかに記載の排ガス処理用触媒の製造方法。

【請求項6】

上記担体が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 、 SO_4/ZrO_2 、 SO_4/TiO_2 、 $\text{SO}_4/\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ から成る群より選ばれる一種であることを特徴とする請求項2ないし5のいずれかに記載の排ガス処理用触媒の製造方法。

【請求項7】

単金属又はその酸化物を、コロイド粒子担持後の排ガス処理用触媒に担持することを特徴とする請求項2ないし6のいずれかに記載の排ガス処理用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス処理用触媒の製造方法に関する。さらに詳細には、一酸化炭素及び揮発性有機化合物を含有する排ガスの処理用触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種産業機器、例えば、自動車、航空機、各種工場等から排出される排ガス中には、 NO_x 、 SO_x 、 CO （一酸化炭素）、未燃焼の炭化水素等が含まれている。このような含有物を処理するために、排ガス処理用触媒が用いられている。

例えば、特開平10-309462号公報には、アルミナ担体にPt（白金）を担持したNMHC酸化触媒が記載されている。

【0003】

ここで、このような従来の排ガス処理用触媒は、Ptのような高価な貴金属を用いている。Ptを、例えば、含浸法で担体であるアルミナに担持するには、Ptを硝酸塩等の形態の水溶液として調製し、これに粉末状のアルミナを投入し、適宜攪拌する。そして、アルミナに白金化合物を含浸させた後、常法により乾燥、焼成せることとしている。

【0004】

しかし、従来の方法では、高価なPt等の貴金属を多量に担持するため、製造コストが

高かった。また、製造コストを減らすため貴金属量を低減すると、処理対象物の燃焼速度が低下し、十分な性能が得られなかった。

【特許文献1】特開平10-309462号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、担持する貴金属の少量化を可能とし、製造コストの低減させる排ガス処理用触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明は、一酸化炭素及び揮発性有機化合物を含有する排ガスの処理用触媒の製造方法において、少なくとも一種の金属塩を溶解した金属塩水溶液をpH緩衝液として調製し、pHを一定に維持しつつ上記金属塩水溶液を還元処理して金属コロイド溶液を調製し、該金属コロイド溶液中に担体を浸漬させ、該担体に金属を担持させることを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、担持する貴金属の少量化を可能とし、製造コストの低減させる排ガス処理用触媒の製造方法が提供される。すなわち、本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法では、pH緩衝液として金属塩水溶液を調製し、コロイド製造中の溶液の蒸発にかかわらずpHを一定に維持することができる。また、担持工程においても、金属コロイド溶液にpH緩衝作用が受け継がれるので、触媒の浸漬経過にかかわらず、pHを一定に維持することができる。これによって、金属の還元速度及びコロイド担体への金属の担持速度が安定し、非常に微細なコロイド粒子を調製可能としつつ、金属を高分散の状態で担体に担持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法をさらに詳細に説明する。

本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法では、一酸化炭素及び揮発性有機化合物を含有する排ガスを処理するための触媒が製造される。すなわち、本発明は、いわゆる希薄燃焼ガスエンジンから排出される排ガスに適合している。「揮発性有機化合物」は、一般的にメタン、エタン以外の炭化水素を指す。

【0009】

本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法では、少なくとも一種の金属塩を溶解した金属塩水溶液をpH緩衝液として調製する。金属塩は、触媒活性を具現する貴金属の金属塩が好適である。複数種の貴金属の塩を用いることもできる。貴金属の塩として好適なものは、Ir、Rh、Ru、Pt、Pd、Ag、Auの硝酸塩、塩化物、酢酸塩、錯塩である。これらのうち、さらに好適なものは、Ir、Pt、Pdの硝酸塩、塩化物、酢酸塩、錯塩である。

【0010】

pH緩衝液（還元処理の対象となる金属塩水溶液）は、例えば以下のよう手順のうち好適なもので調製される。

金属塩を溶解して金属塩の水溶液を調製する。次いで、還元剤を投入する。得られる金属塩水溶液に、pH緩衝液を混合し、目的とする金属塩を含むpH緩衝液を調製する。先のpH緩衝液も、これを金属塩水溶液に混合したものもpH緩衝液である。なお、最初に調製した金属塩水溶液に、還元剤とpH緩衝液とを同時に投入することとしてもよく、又はpH緩衝液混合後に還元剤を投入してもよい。または、イオン交換水等の水と還元剤の混合液に金属塩と、pH緩衝液を混合するようにしてもよい。いずれの手順でも使用する水は、沸騰させて溶存酸素を除去した後、用いることが好適である。

【0011】

「還元剤」として用いることができる化合物としては、有機酸が好ましく、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、酢酸、ギ酸、りんご酸等のカルボン酸、メタノール、エタノール、プロパンオール等のアルコール類、ジエチルエーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類を挙げることができる。

【0012】

酸または塩基を加えたとき、又は希釈したときに、pHの変化を緩める作用を緩衝作用(buffer action)といい、このような作用を備えた水溶液をpH緩衝液(buffer solution)という。弱酸と強塩基、弱塩基と強酸、弱酸と弱塩基の混合液が代表的なpH緩衝液である。本発明に採用可能なpH緩衝液としては、例えば、アンモニア水/塩化アンモニウム緩衝液、酢酸/酢酸Na緩衝液を挙げができる。

【0013】

本発明では、得られるpH緩衝液として調製した金属塩水溶液を還元処理して金属コロイド溶液を調製する。一般的に、還元反応は、pH緩衝液(金属塩水溶液)を約80°Cに加熱することによって進行する。pH緩衝液では、コロイド製造中の溶液の蒸発にかかわらずpHを一定(1~14)に維持することができる。還元反応では、イオンとして溶解している金属の還元反応によって、金属コロイド粒子が生成し、反応が終了することによって金属コロイド溶液が調製される。

【0014】

そして、該金属コロイド溶液中に担体を浸漬させ、該担体に金属を担持させることができる。最終製品の形態に合わせて以下のような処理を行うことができる。

(1) 金属コロイド溶液中に、粉末状、粒状、ペレット状、タブレット状又はハニカム等のモノリス体の担体(基材ともいう)を浸漬し、かかる後に乾燥させ、必要な場合焼成を行って最終触媒製品を得る。

(2) 上記のようにして得られた粉末状の触媒を所定粒度に疊粒するもしくは造粒し、又は加圧成形もしくは押出成形を行う。また、成形品を所定長さに切断してペレット化する。

【0015】

ここで、このような担持工程においても、金属コロイド溶液にpH緩衝作用が受け継がれるので、触媒の浸漬経過にかかわらず、pHを一定(1~14)に維持することができる。

【0016】

以上のような結果、本発明では、金属の還元速度及びコロイド担体への金属の担持速度が安定し、非常に微細なコロイド粒子を調製可能としつつ、金属を高分散の状態で担体に担持することができる。

【0017】

なお、本発明では、得られる触媒に複数の活性金属を担持させることができる。すなわち、活性金属として、一種又は二種以上の貴金属及び/又は卑金属を含ませることができる。そして、これらの金属の一種当たりの担持量を0.7g/L以下としても十分な効果を発揮させることができる。

なお、本明細書及び特許請求の範囲の記載で、上記のような「及び/又は」の表現は、JIS Z 8301 「規格票の様式」に従って、並列する二つの語句の両者を併合したもの、及びいずれか一方ずつの三通りを、一括して厳密に示すのに用いている。

【0018】

上記担持される貴金属としては、Ir、Rh、Ru、Pt、Pd、Ag、Au及びそれらの酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種以上であることが好適であり。上記担持される卑金属としては、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ce、La、Ba、Na、Ca、K、W、Mo、V、Pの金属及びその酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種以上であることが好適である。

【0019】

上記担体を構成する化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 SO_4/ZrO_2 、 SO_4/TiO_2 、 $\text{SO}_4/\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ から成る群より選ばれる少なくとも一種であることが好適である。

単金属及び／又はその酸化物は、コロイド粒子（貴金属）担持後の排ガス処理用触媒に担持することが好適である。

【実施例】

【0020】

本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法の効果を確認するために、表1に示すような試験及び比較を行った。No. 1～No. 5.4は、本発明に係る試験例1～5.4を示し、比較例1～3の結果も示す。

【0021】

試験例1～1.3及び試験例3.5～5.4は、単一の貴金属又は貴金属の酸化物を含む金属コロイド溶液を調製して行った。これらは、以下の手順に従って行った。

(1) 1時間煮沸させることによって溶存酸素を除去したイオン交換水を調製した。

(2) 還元剤を準備した。表1中、還元剤の仕様は、全てイオン交換水/還元剤の体積比が1/1となるように調製した。

【0022】

(3) イオン交換水0.5リットルに還元剤（還元剤溶液）0.5リットルを混合して1リットルの混合液とした。

【0023】

(4) 各々の活性金属に対応する金属塩及び酢酸／酢酸Na水溶液(pH2)0.02リットルを、上記混合液に加え、活性金属が1mmol含まれるpH緩衝液を調製した。

【0024】

(5) pH緩衝液を80°Cに保持して1時間還元処理を行った。還元中の溶液のpHは2に維持された。これによって金属コロイド溶液を得た。

【0025】

(6) この金属コロイド溶液250ccに担体を浸漬し、表1中のような割合で、活性金属を担持した。担持する際もpHを2に維持した。担持後、触媒を110°Cで乾燥し、50.0°Cで焼成した。触媒の担持量を、表1に活性成分組成（活性金属1）として示す。

【0026】

試験例1.4から3.4は、他の貴金属、又は単金属をさらに担持した試験例である。対応する金属塩を準備し、上記と同様にして金属塩水溶液（還元剤を含む）を調製し、全部の金属塩水溶液を混合して同様の還元処理、浸漬処理を行った。触媒担持量を表1に活性成分組成（活性金属1～2又は1～3）として示す。

比較例1は含浸法により、比較例2、3は、試験例と同様であるが、pH緩衝液を用いないで実施した。

【0027】

なお、試験例1について、手順をさらに詳細に示す。

試験例1

金属コロイド溶液の調製：

イオン交換水0.5リットルにエタノール0.5リットルを加え、混合液1リットルを調製した。この混合液を1時間沸騰させることにより溶存酸素を除去した。この混合液に、塩化イリジウム酸2.4gと酢酸／酢酸Na水溶液を0.02リットル加え、pH緩衝液の混合水溶液(Irが1mmol)を調製した。これらを80°Cに保持して1時間還元処理を行った。還元中の溶液のpHは2に保持した。溶液が赤色から黒色に変色するのを確認後水冷し、金属コロイド溶液とした。

【0028】

金属コロイドの担体への担持：

250ccの金属コロイド溶液に、 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ を100g/m²コートしたハニカム

基材を浸漬させ、所定量のIrを担持した。担持する際のpHも上記と同じとした。担持後の触媒は、110°Cで乾燥した後500°C5時間焼成し、得られた触媒を試験例1とした。

【0029】

反応率評価条件：

以上のようにして調製した試験例及び比較例について反応率評価試験を以下の条件で行った。結果は、表1に示すとおりである。本発明に係る試験例では、少量の触媒担持量にかかわらず、十分な触媒活性を得られていることが了解される。

CO: 65 ppm、C₂以上の炭化水素: 30 ppm、NO_x: 65 ppm
O₂: 15%、CO₂: 5%、H₂O: 7%、N₂: バランス、GHSV: 140,000 h⁻¹、

ガス量 200NL/h、

触媒層温度: 300°C

なお、ガスの反応率は下記式にて表される。

$$\cdot COの反応率(%) = (1 - 出口CO濃度 / 入口CO濃度) \times 100$$

$$\cdot C_2以上炭化水素の反応率(%) =$$

$$(1 - 出口C_2以上炭化水素濃度 / 入口C_2以上炭化水素濃度) \times 100$$

卷二

【産業上の利用可能性】

[6630]

本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法によって得られる排ガス処理用触媒は、各種産業機器、例えば、自動車、航空機、各種工場等から排出される排ガスに用いることができる。

(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 J 23/50
 B 0 1 J 23/52
 B 0 1 J 23/58
 B 0 1 J 23/63
 B 0 1 J 23/648
 B 0 1 J 23/652
 B 0 1 J 23/656
 B 0 1 J 23/89
 B 0 1 J 27/185

F I

B 0 1 J 23/46 Z A B A
 B 0 1 J 23/50 A
 B 0 1 J 23/52 A
 B 0 1 J 23/58 A
 B 0 1 J 23/89 A
 B 0 1 J 27/185 A
 B 0 1 D 53/36 G
 B 0 1 D 53/36 Z
 B 0 1 J 23/64 1 0 3 A
 B 0 1 J 23/64 1 0 4 A
 B 0 1 J 23/56 3 0 1 A
 B 0 1 J 23/64 1 0 2 A

テーマコード(参考)

(72)発明者 飯田 耕三

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 尾林 良昭

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 野島 繁

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 大西 利幸

長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内

F ターム(参考) 4D048 AA13 AA17 AB01 BA02X BA03X BA06X BA07X BA08X BA14X BA18X
 BA19X BA23X BA26X BA27X BA28X BA30X BA31X BA32X BA33X BA34X
 BA35X BA36X BA41X BA44X BB02
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA02B BA03A BA03B BA04A BA04B
 BA05A BA05B BB02B BB06A BB06B BC02A BC02B BC03A BC03B
 BC09A BC09B BC13A BC13B BC31A BC31B BC32A BC32B BC33A BC33B
 BC42A BC42B BC43A BC43B BC58A BC58B BC59A BC59B BC60A BC60B
 BC62A BC62B BC66A BC66B BC67A BC67B BC70A BC70B BC71A BC71B
 BC72A BC72B BC74A BC74B BC75A BC75B BD07A BD07B CA02 CA03
 CA07 CA11 CA14 EA19 FA03 FB45